

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273741

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

B60L 11/18

H01M 4/02

(21)Application number : 10-073792

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 23.03.1998

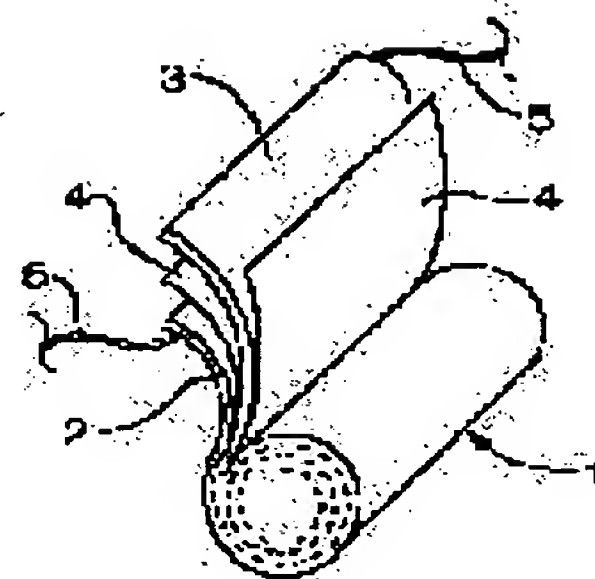
(72)Inventor : KITO MASANOBU
NEMOTO HIROSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery suitable for motor driving of especially an electric vehicle, with high safety and high energy density by controlling the stock amount of an electrode active material and the dispersion in the distribution of the stock amount.

SOLUTION: A lithium secondary battery is formed by housing an inner electrode body 1 prepared by winding or stacking a positive electrode plate 2 and a negative electrode plate 3 through a separator 4 made of porous polymer in a battery case. A stock ratio of a positive active material to a negative active material obtained by dividing the weight of the positive active material by the weight of the negative active material is specified to 40% or more but 90% or less of the theoretical stock ratio.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273741

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

B 6 0 L 11/18

B 6 0 L 11/18

G

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-73792

(22) 出願日

平成10年(1998)3月23日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 鬼頭 賢信

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 根本 宏

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

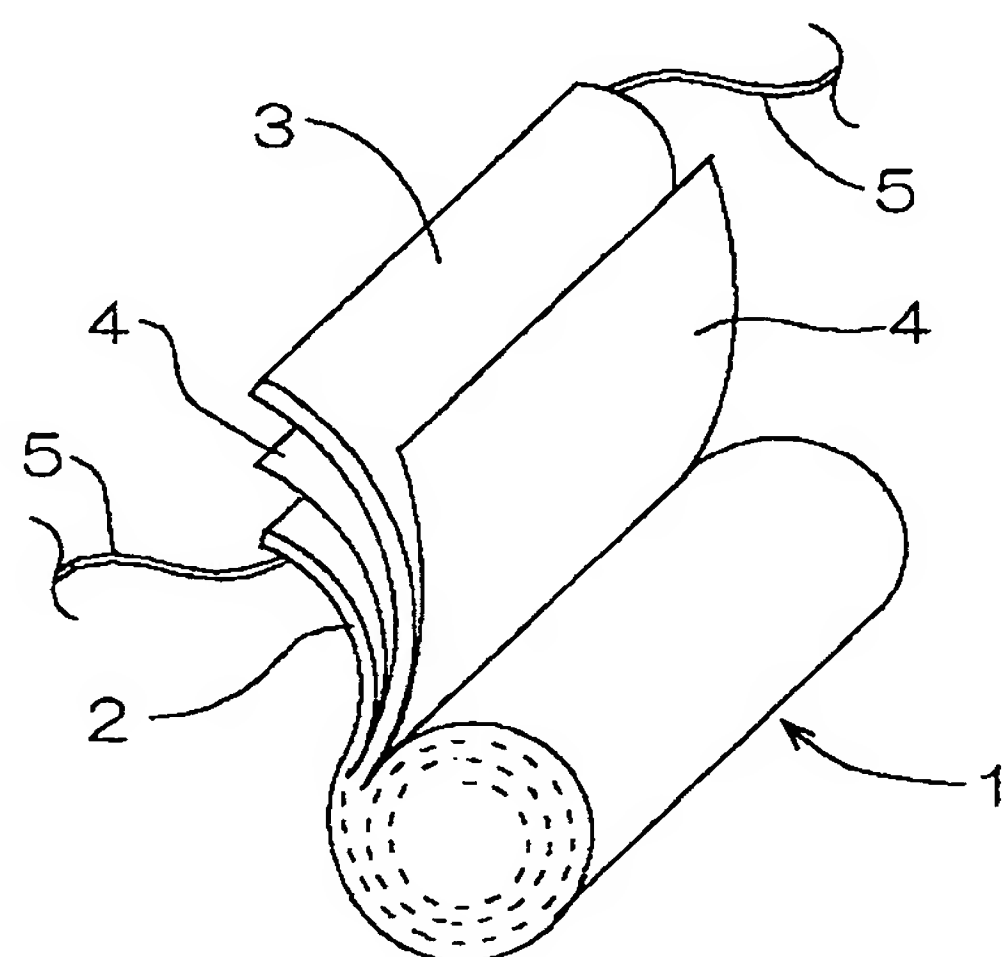
(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電極活物質の仕込量、および仕込量の分布のばらつきを制御することにより、優れた安全性と高エネルギー密度を有する、特に電気自動車等のモータ駆動用として好適に用いられるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板2と負極板3とを多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して捲回または積層した内部電極体1を電池ケースに収容したリチウム二次電池である。正極活物質重量を負極活物質重量で除して得られる正極活物質と負極活物質の仕込比を、理論仕込比の40%以上90%以下とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とを多孔性ポリマーからなるセパレータを介して当該正極板と当該負極板とが直接に接触しないように捲回または積層した内部電極体を電池ケースに収容したリチウム二次電池であって、正極活物質重量を負極活物質重量で除して得られる正極活物質と負極活物質の仕込比が、理論仕込比の40%以上90%以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正極板と負極板とを多孔性ポリマーからなるセパレータを介して当該正極板と当該負極板とが直接に接触しないように捲回または積層した内部電極体を電池ケースに収容したリチウム二次電池であって、負極利用率が100%となるときの正負各電極活物質の仕込比の最小値を実験的安全仕込比 X_3 とし、当該正極板および当該負極板の電極面積をそれぞれ n 個のエLEMENTに分割したときの、当該ELEMENTにおける当該正負各電極活物質の仕込重量の平均値の比を平均仕込比 X_{av} とするとともに、当該正負各電極活物質の仕込比が分散 σ の正規分布をとるものとし、かつ、当該ELEMENTを用いた電池の不良率を当該正規分布の上側確率 $Q(u)$ （但し、 $u = (X_3 - X_{av}) / \sigma$ ）で表すときに、当該リチウム二次電池の不良率たる $n \times Q(u)$ を1ppm以下としたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 当該平均仕込比 X_{av} と当該実験的安全仕込比 X_3 との差が、分散 σ の6倍以上であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 当該平均仕込比 X_{av} と当該実験的安全仕込比 X_3 との差が、分散 σ の6倍以上20倍以下であることを特徴とする請求項3記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 当該正負各電極活物質の充放電容量が等しくなるとき当該正負各電極活物質の重量比を理論仕込比 X_1 としたときに、

当該平均仕込比 X_{av} と当該理論仕込比 X_1 との差が、分散 σ の11倍以上であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 当該平均仕込比 X_{av} と当該理論仕込比 X_1 との差が、分散 σ の11倍以上30倍以下であることを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 電池容量が5Ah以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 電気自動車用もしくはハイブリッド電気自動車用として用いられることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、極めて優れた安全性を有し、かつ高エネルギー密度を有する、特に電気

自動車のモータ駆動用として好適に用いられるリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境保護運動の高まりを背景として、二酸化炭素排出規制が切に望まれる中、自動車業界ではガソリン車等の化石燃料を使用する自動車に替えて、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入を促進すべく、EV実用化の鍵を握るモータ駆動用電池の開発が鋭意行われている。

【0003】 このEV、HEV用電池として、近年、エネルギー密度の大きいリチウム二次電池が注目を集めており、これにより、従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池を使用した場合に比べて、一充電当たりの走行距離を長くすることができる。

【0004】 リチウム二次電池は、正極活物質にリチウム化合物を用い、負極活物質には種々の炭素質材料を使用し、また、電解液には有機溶媒にリチウムイオン電解質を溶解したものをを用いて構成され、充電時には正極活物質中のリチウムイオンが電解液中を、正極活物質から負極活物質へと、正極活物質と負極活物質とを隔離する多孔性のセパレータを透過して移動し、放電時には逆に負極活物質に捕捉されていたリチウムがイオンとなって正極活物質へ移動することで、充放電が行われる。

【0005】 ここで、リチウム二次電池は従来の二次電池と比較して大きなエネルギー密度を有することから、その安全性についても厳しいガイドラインが設けられている。たとえば、社団法人日本蓄電池工業会による「リチウム二次電池安全評価基準ガイドライン（通称、SBAガイドライン）」には、リチウム二次電池には、外部短絡や釘差し試験等による内部短絡により、完全充電された全エネルギーが瞬時に放出され、電池が発熱した場合にも電池の破裂、発火のないことが必要とされる旨が規定されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述した釘差し試験と同様な内部短絡は、電極活物質の仕込量（充填重量）が適量に定められていないことによっても生ずる可能性がある。すなわち、特に充電時の反応に着目すると、正極活物質中のリチウムイオンが負極活物質に捕捉される際に、負極活物質が有するリチウム保持能力（リチウム充放電容量、以下、「充放電容量」という。）を超えてリチウムイオンが供給されると、負極活物質表面上に金属リチウムが析出し、この金属リチウムの析出が、デンドライト成長を起こして正極活物質と負極活物質とを短絡させるおそれが生ずる。このデンドライト成長は、特に初回充電時に起こりやすい。

【0007】 このデンドライトによる内部短絡が起ると、釘差し試験と同様に、負極活物質に蓄えられたエネルギーが急激に放出され、電池の温度上昇、内圧上昇を伴い、最悪の場合には電池の破裂や発火が生ずる。E

V用等の大容量のリチウム二次電池では蓄えられるエネルギーも大きいことから、このような内部短絡は、大事故につながりかねない。

【0008】 一方、このような金属リチウムのデンドライト成長の発生を防止するために、負極活物質の充放電容量を正極活物質の充放電容量よりも大きくすることは可能である。しかしながら、極端に不必要な負極活物質の充填は、電池のエネルギー密度を低下させるため、好ましくない。

【0009】 したがって、理論的には、負極活物質と正極活物質の充放電容量を同じくすると、エネルギー密度を大きくすることができるため、従来の携帯用電子機器等の小型リチウム二次電池の作製においては、この点に着目して、正負各電極板の全体的な仕込比を考慮した設計がなされていた。なお、仕込比とは、正負各電極活物質の仕込量の比であって、正極活物質の仕込量を負極活物質の仕込量で除した値と定義する。

【0010】 しかし、このような設計方針に基づいて、EV用等の大容量のリチウム二次電池を作製すると、製品の不良率が高くなる問題が生ずる。この問題に対して、発明者らは、大容量のリチウム二次電池においては、従来の小型リチウム二次電池と比較して、電極面積が極端に大きくなることから、正負各電極板が対向する充放電領域全体にわたって、リチウム金属のデンドライト成長が起きないように、正負各電極活物質の仕込比を十分に安全な値に設定しなければならない、と考えた。

【0011】 つまり、1つの電池内の正負各電極板における正負各電極活物質の仕込比の部分的なばらつき、すなわち、電極活物質層の厚み斑や充填状態の粗密といった正負各電極板における部分的な仕込量のばらつきの分布、についても考慮する必要があると考えられる。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、すなわち、本発明によれば、正極板と負極板とを多孔性ポリマーからなるセパレータを介して当該正極板と当該負極板とが直接に接触しないように捲回または積層した内部電極体を電池ケースに収容したリチウム二次電池であって、正極活物質重量を負極活物質重量で除して得られる正極活物質と負極活物質の仕込比が、理論仕込比の40%以上90%以下であることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0013】 また、本発明によれば、正極板と負極板とを多孔性ポリマーからなるセパレータを介して当該正極板と当該負極板とが直接に接触しないように捲回または積層した内部電極体を電池ケースに収容したリチウム二次電池であって、負極利用率が100%となるときの正負各電極活物質の仕込比の最小値を実験的安全仕込比 X_3 とし、当該正極板および当該負極板の電極面積をそ

れぞれ n 個のエLEMENTに分割したときの、当該ELEMENTにおける当該正負各電極活物質の仕込重量の平均値の比を平均仕込比 X_{av} とするとともに、当該正負各電極活物質の仕込比が分散 σ の正規分布をとるものとし、かつ、当該ELEMENTを用いた電池の不良率を当該正規分布の上側確率 $Q(u)$ （但し、 $u = (X_3 - X_{av}) / \sigma$ ）で表すときに、当該リチウム二次電池の不良率たる $n \times Q(u)$ を1ppm以下としたことを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0014】 このような本発明のリチウム二次電池においては、平均仕込比 X_{av} と実験的安全仕込比 X_3 との差は、分散 σ の6倍以上であることが好ましく、分散 σ の6倍以上20倍以下であるとさらに好ましい。また、正負各電極活物質の充放電容量が等しくなるときの、正負各電極活物質の重量比を理論仕込比 X_1 としたときに、平均仕込比 X_{av} と理論仕込比 X_1 との差は、分散 σ の11倍以上であることが好ましく、分散 σ の11倍以上30倍以下であると、さらに好ましい。

【0015】 このような本発明のリチウム二次電池は、電池容量が5Ah以上のものに好適に採用され、電気自動車用もしくはハイブリッド電気自動車用として好適に用いられる。

【0016】

【発明の実施の形態】 上述の通り、本発明のリチウム二次電池は、内部電極体における充放電領域全体にわたって、電極活物質の仕込量、および仕込量の分布のばらつきが制御されているため、高い安全性を確保しつつ、高いエネルギー密度を有する。以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明が以下の実施の形態に限定されるものでないことはいうまでもない。

【0017】 本発明におけるリチウム二次電池（以下、「電池」という。）の内部電極体は、正極板と負極板とを多孔性ポリマーフィルムからなるセパレータを介して正極板と負極板とが直接に接触しないように捲回または積層して構成されている。具体的には、図1に示すように、捲回型の内部電極体1は、正極板2と負極板3とをセパレータ4を介して捲回して作製され、各電極板2・3にリード線5が設けられる。

【0018】 一方、積層型の内部電極体7は、図2に示すように、正極板8と負極板9とをセパレータ10を介しながら交互に積層し、各電極板8・9のそれぞれにリード線6を接続したものである。このような内部電極体1・7は、基本的に対向する正極板および負極板からなる複数の要素電池が並列に接続された構造である。なお、正極板2・8および負極板3・9は、それぞれ基材としてのアルミニウム箔、銅箔にそれぞれ電極活物質を塗布して薄板状に形成される。

【0019】 これに対し、図3の断面図に示す積層構造の内部電極体19は、板状もしくは箔状の正極基材11の一表面上に正極活物質層14が形成され、一方、負

極基材12の一表面上には負極活物質層15が形成されて、各電極基材11・12のそれぞれ電極活物質層が形成されていない表面どうしを電氣的に接続し、かつ、正極活物質層14の表面と負極活物質層15の表面とが互いにセパレータ17あるいは固体電解質18を介して対向するように複数段に積層して構成されている。この場合の内部電極体19は、上述の内部電極体1・7と異なり、要素電池が直列に接続された構成となる。

【0020】 上記いずれの構造を有する電池であっても、一般的に、正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)やニッケル酸リチウム(LiNiO_2)あるいはマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)等のリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。また、これら正極活物質の導電性を向上させるために、アセチレンブラックやグラファイト粉末等のカーボン粉末を電極活物質に混合することが頻繁に行われる。一方、負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や天然黒鉛等の炭素質粉末が用いられる。

【0021】 また、セパレータ4等としては、マイクロポアを有するリチウムイオン透過性のポリエチレンフィルムを、多孔性のリチウムイオン透過性のポリプロピレンフィルムで挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体の温度が上昇した場合に、ポリエチレンフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れてリチウムイオンの移動、すなわち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このポリエチレンフィルムを、より軟化温度の高いポリプロピレンフィルムで挟持することによって、セパレータ4等と正負各電極板2・3等との接触・溶着を防止することができる。

【0022】 このような部材を用いた電池の作製に当たっては、まず最初に、使用する正負各電極活物質のリチウム容量がどの程度であるかを知ることが、電池容量を決定する上で極めて重要である。また、正負各電極板に形成すべき電極活物質層の単位面積当たりの重量を決定するためにも、必要である。

【0023】 そこでまず、正極活物質の単位重量当たりの初回充電時の容量、すなわち初回充電時のリチウムイオン離脱量を正極容量(C_c)と定義し、また、負極活物質の単位重量当たりの初回充電時の容量、すなわち初回充電時のリチウムイオン挿入量を負極容量(C_a)として定義する。したがって、正極容量および負極容量の単位は、ともに「Ah/g」で表される。そして、この正負各電極容量は、たとえば、それぞれ対極に金属リチウムを用いたコインセルを作製して測定することができる。

【0024】 具体的には、正極容量は、対極に金属リチウムを用いて、電池を使用する場合の充電電圧、たとえば4.1V、で定電流一定電圧充電を行い、得られる

初回充電容量として求められる。一方、負極容量は、対極に金属リチウムを用いて、定電流一定電圧(5mV)でリチウムイオンを挿入し、得られる初回充電容量として求められる。なお、ここで、対極に金属リチウムを使用した場合、負極活物質の容量測定では放電反応となるが、電池として使用した場合との対応により、充電と表現する。

【0025】 こうして得られた正極容量と負極容量をもとに、1つの電池における電池内の正極活物質の仕込量を W_c (g)とし、負極活物質の仕込量を W_a (g)としたときに、正極活物質の仕込量を負極活物質の仕込量で除した比 W_c/W_a を仕込比 X と定義し、さらに初回充電時に、正極全体の容量(単位はAh)と負極全体の容量(単位はAh)が等しくなる、すなわち、

$$C_c \cdot W_c = C_a \cdot W_a$$

の関係が成立するときの正負各電極活物質の仕込比を、理論仕込比 X_1 と定義すると、 X_1 は下式で表される。

$$X_1 = W_c/W_a (= C_a/C_c)$$

したがって、理論仕込比 X_1 は、使用する正負各電極活物質が異なれば、その正負各電極容量に応じて変化することとなる。

【0026】 次に、こうして、理論仕込比 X_1 が明らかとなった正負各電極活物質を用いて、実際に種々の仕込比 X を有する直径20mmφのコインセルを作製して電池容量と出力を測定し、実用的な電池として使用することができる仕込比の下限値 X_2 (以下、「下限仕込比 X_2 」という。)、および実験的に安全性が確保される場合の仕込比の上限値 X_3 (以下、「実験的安全仕込比 X_3 」という。)を求める。一例として、ここでは、正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を、負極活物質として高黒鉛化炭素繊維を用いる材料系(以下、本材料系を「材料系1」という。)にて行った試験結果を、図4および図5に示す。

【0027】 図4は、仕込比 X とエネルギー密度との関係を示したグラフである。ここで、エネルギー密度は、電池ケースの重量等を含む電池重量ではなく、正負各電極活物質のみを考慮することとし、得られた放電エネルギーを正負各電極活物質の合計重量で除して求めたものである。本例における理論仕込比 X_1 は2.92である。また、仕込比が1.2以上では、エネルギー密度は、仕込比にほとんど依存せず、ほぼ一定とみなすことができる。一方、仕込比 X が1.2以下では、急激にエネルギー密度の低下が観察される。したがって、この例においては、実用的な電池として使用することができる下限仕込比 X_2 は1.2となり、この下限仕込比 X_2 は、理論仕込比 X_1 の41%に相当する。

【0028】 図5は、仕込比 X と負極利用率との関係を示したグラフであり、このグラフから、リチウムデンドライト成長の起こる可能性の有無を判断する。すなわち、コインセルで得られた初回充電容量が、負極容量 C

a と負極活物質の充填量 W_a との積($C_a \times W_a$)で求められる負極全体の容量よりも大きい場合には、負極活物質のリチウム保持量を超えたリチウムイオンが供給されたことになるので、リチウムデンドライト成長が起こる可能性が有る、と判断することができる。

【0029】 このような判断手法に基づけば、理論仕込比 X_1 において、初回充電量と負極全体の容量が一致するはずである。つまり、初回充電量を負極全体の容量で除して得られる負極利用率は、理論仕込比 X_1 において100%となるはずである。しかし、実際には、理論仕込比 X_1 以下でも負極利用率は100%を越えている。

【0030】 したがって、このような結果は、各電極板における仕込比が面内である程度のばらつきをもっており、平均した仕込比、すなわちコインセル全体としての仕込比は、理論仕込比 X_1 以下であっても、部分的に理論仕込比 X_1 を越えた領域が存在し、そのような領域において、リチウムデンドライトが成長したことによるものと考えることができる。こうして、図5から、実験的安全仕込比 X_3 は2.6と判断され、この実験的安全仕込比 X_3 は、理論仕込比 X_1 の89%に相当する。

【0031】 次に、別の例として、正極活物質として $LiCoO_2$ を用い、負極活物質としてハードカーボンを用いた材料系(以下、本材料系を「材料系2」という。)にて、上述した試験と同様にして行った試験の結果を、図6および図7に示す。図6および図7に示される試験結果は、それぞれ図4および図5と類似している。本例における理論仕込比 X_1 は、3.46であるが、図6および図7から、下限仕込比 X_2 は1.40、実験的安全仕込比 X_3 は、3.10と判断される。つまり、下限仕込比 X_2 と実験的安全仕込比 X_3 は、それぞれ理論仕込比 X_1 の40%および90%である。

【0032】 このように、正負各電極活物質が異なっても、下限仕込比 X_2 は理論仕込比 X_1 の40%程度であり、また、実験的安全仕込比 X_3 は理論仕込比 X_1 の90%程度であることから、ある電池の作製における仕込比 X を、この下限仕込比 X_2 と実験的安全仕込比 X_3 との間に設定することにより、高いエネルギー密度と安全性とを両立させることが可能となる。

【0033】 次に、実際にEV用等として使用される電池に使用される電極板のように、コインセルよりも遥かに電極板の面積が広い場合について、上述した知見を踏まえ、検討する。ここで、大面積の電極板を作製する場合には、いくら高精度な電極活物質塗工機を用いても、正負各電極活物質の仕込比には、ばらつきが生じる。また、1枚の電極板内においても、塗布状態に粗密を生じている場所や電極活物質層の厚みに差が生じている部分等のような、部分的に電極活物質の塗布量の異なる領域の発生を回避することは不可能と言える。そこで、このようなばらつきについては、統計的に検討する

必要がある。

【0034】 このような大面積の電極板中の部分的な仕込比のばらつきを調べるために、ある仕込比 X_t を狙って、金属箔の片面に正負各電極活物質を塗布した電極板を作製する。このとき作製する電極板は、実際に使用が予定されている大容量電池に使用するものと同面積またはそれ以上の面積を有することが好ましい。なお、金属箔の片面にのみ電極活物質を塗布するのは、両面に塗布することにより、片面における塗布状態に生じているばらつきが、他方の面のばらつきによって相殺されないようにするためである。

【0035】 次に、電極板からコインセルと同様の20mmφの円板をできるだけ多く、無作為に打ち抜き、その重量ばらつきを調べる。ここで、打ち抜かれた円板における金属箔の重量は一定とし、重量ばらつきは、塗布された電極活物質によるものとする。得られる電極活物質の重量分布を正規分布とみなして、正極活物質の重量平均値 W_{c-av} とその分散 σ_c 、および負極活物質の重量平均値 W_{a-av} とその分散 σ_a を求める。

【0036】 こうして得られた W_{c-av} 、 σ_c 、 W_{a-av} 、および σ_a から、電池における平均仕込比 X_{av} および分散 σ は、下式で表される。

$$X_{av} = W_{c-av} / W_{a-av}$$

$$\sigma = (W_{a-av}^2 \sigma_c^2 + W_{c-av}^2 \sigma_a^2) / W_{a-av}^4$$

ここで、平均仕込比 X_{av} は、正確には、打ち抜いて得られた円板における平均仕込比であるが、この平均仕込比 X_{av} は、電池における平均仕込比と同じと考えることができるので、以下、これらを同等に取り扱うこととする。

【0037】 ここで、EV用等の大型電池は、上記平均仕込比 X_{av} と分散 σ の正規分布を持つ要素電池、すなわち上記例においては、直径20mmφ、面積3.14cm²の要素電池を、電極板の全面積を要素電池の面積で除した数だけ並列に接続したものと考えることができる。このうちの1つでも、前述の実験的安全仕込比 X_3 を越えた場合には、リチウムデンドライト成長による内部短絡の危険性が、その電池においてあると判断される。その場合に、上述した正規分布を考えると、統計的に不良率を完全に零にすることは理論上不可能であるが、実質的に不良率を零とすることは可能である。

【0038】 すなわち、平均仕込比 X_{av} と実験的安全仕込比 X_3 との差が、統計的に分散 σ より十分に大きければよい。一方、たとえば、EV用電池を考えると、電池の不良率は1ppm以下であることが要求されることから、この場合には、電池1本当たりの電極面積を要素電池の面積で除した値を、要素電池の不良率に乗じた値が1ppm以下になるように設定すればよい。このような電池についての安全性を確保する考え方を定式化すると以下のように表される。

【0039】 すなわち、正負各電極活物質について、

それぞれ独立に、対極に金属リチウムを用いて作製した電池における正負各電極活物質の充放電容量を求め、次に、得られた充放電容量を基にして作製された電池における負極利用率が100%となる上限を与える正負各電極活物質の重量比を実験的安全仕込比 X_3 とし、その正負各電極活物質を用いた1つの電池における正負各電極板の電極面積を n 個のエLEMENTに分割して、各ELEMENTに塗布されている正負各電極活物質の重量分布の平均値の比を平均仕込比 X_{av} とし、当該重量分布が正規分布をとるものとしたときの分散を σ としたときに、各ELEMENTを用いて作製した電池の不良率たる正規分布の上側確率 $Q(u)$ が、

$$Q(u) \times n \leq 1 \text{ ppm} \quad (\text{但し、} u = (X_3 - X_{av}) / \sigma)$$

なる関係を満足するとき、電池の不良率を1 ppm以下に抑えることが可能となる。なお、 $u (= (X_3 - X_{av}) / \sigma)$ は、分散 σ を単位として、平均からのずれが何 σ の位置にあるかを示すパラメータであり、いわゆる標準偏差である。

【0040】 電池についての安全性を確保するための上述の考え方にに基づき、前述した材料系1および材料系2の双方について、リバースコーターを用いて、20Ah電池用の電極板を作製し、材料系1・2のそれぞれについて、20 ϕ の円板を100個打ち抜き、平均仕込比 X_{av} および分散 σ を求めた。その結果、材料系1・2ともに、その平均仕込比の分散 σ は、0.07であった。ここで、実際の20Ah用の電極板の面積は、12600 cm^2 程度であることから、ELEMENT数 n は4013 $(=12600/3.14)$ と計算され、したがって、正規分布の上側確率(不良率)を1 ppm以下とするためには、正規分布関数から算出して、6.2 σ 以上が必要となる。つまり、平均仕込比 X_{av} が、実験的安全仕込比 X_3 から、6.2 $\times 0.07$ 以上離れていればよく、これにより、安全性の極めて高い電池が実現される。

【0041】 また、理論仕込比 X_1 と実験的安全仕込比 X_3 との差は、先に示した図4～7により、材料系1では0.32(4.6 σ)、材料系2では0.36(5.1 σ)となるので、平均仕込比 X_{av} は、平均仕込比 X_{av} と実験的安全仕込比 X_3 との差である6.2 σ を加えた約11 σ 以上ほど、理論仕込比 X_1 から離れていればよいこととなる。

【0042】 さらに、実験的安全仕込比 X_3 と下限仕込比 X_2 との差は、先に示した図4～図7から、材料系1においては1.4、材料系2においては1.7であるから、これらの差は、それぞれ20 σ 、24.3 σ に相当する。よって、本条件で作製した電極板を用いた電池であれば、平均仕込比 X_{av} が、実験的安全仕込比 X_3 から6.2 σ 以上20 σ 以下ほど離れた範囲にあれば、高いエネルギー密度を維持しながら、安全性の高い電池を

実現することができる。

【0043】 ここでまた、理論仕込比 X_1 と下限仕込比 X_2 との差は、図4～図7により、材料系1では2.72(38.9 σ)、材料系2では2.06(29.4 σ)となることから、平均仕込比 X_{av} と理論仕込比 X_1 との差が、11 σ 以上30 σ 以下であれば、安全性が確保されることとなる。

【0044】 上述の通りにして、電池の安全性は確保されるが、さらに好ましくは、統計的にエネルギー密度が低下する要素電池が無いようにもすることが必要である。すなわち、電池の平均仕込比 X_{av} が下限仕込比 X_2 からも十分に離れている必要があるが、その差もまた、上述した安全性の確保の考え方と同じであるから、6.2 σ である。したがって、電池の平均仕込比 X_{av} と実験的安全仕込比 X_3 との差が、6 σ 以上14 σ 以下であれば、より均質性の高い高エネルギー密度と、高い安全性とを両立させることができる。換言すれば、平均仕込比 X_{av} と理論仕込比 X_1 との差は、11 σ 以上24 σ 以下であればよいこととなる。

【0045】

【発明の効果】 上述のように、本発明のリチウム二次電池は、電極板における電極活物質の分布のばらつきを考慮して、電極活物質の平均仕込比の値が適正化されているため、電池内部でのリチウムデンドライト成長を回避することができるので極めて安全性に優れており、かつ、エネルギー密度の高い電池を得ることが可能であるという、顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 捲回型内部電極体の構造を示す斜視図である。

【図2】 積層型内部電極体の構造の一実施形態を示す斜視図である。

【図3】 積層型内部電極体の構造の別の実施形態を示す断面図である。

【図4】 リチウム二次電池における正負各電極活物質の仕込比とエネルギー密度との関係の一例を示す説明図である。

【図5】 リチウム二次電池における正負各電極活物質の仕込比と負極利用率との関係の一例を示す説明図である。

【図6】 リチウム二次電池における正負各電極活物質の仕込比とエネルギー密度との関係の別の例を示す説明図である。

【図7】 リチウム二次電池における正負各電極活物質の仕込比と負極利用率との関係の別の例を示す説明図である。

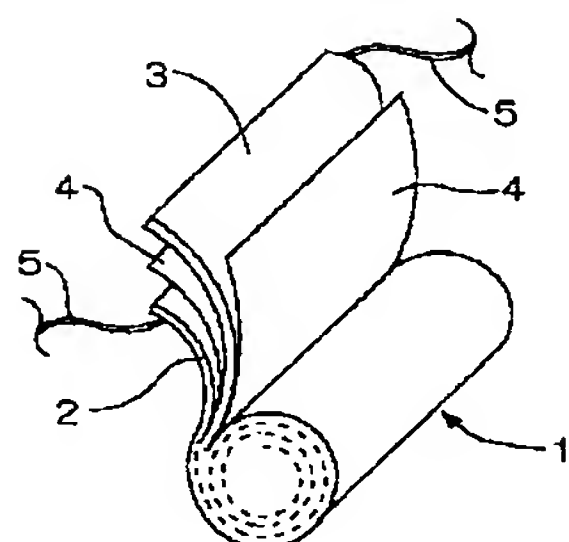
【符号の説明】

1…内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…リード線、6…リード線、7…内部電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…正

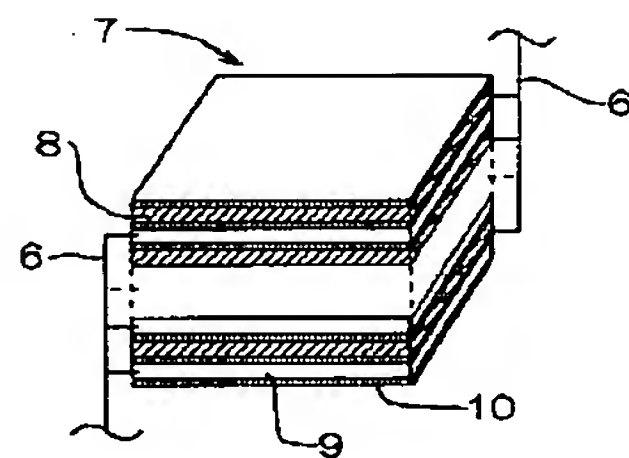
極基材、12…負極基材、14…正極活物質層、15…
負極活物質層、17…セパレータ、18…固体電解質、

19…内部電極体。

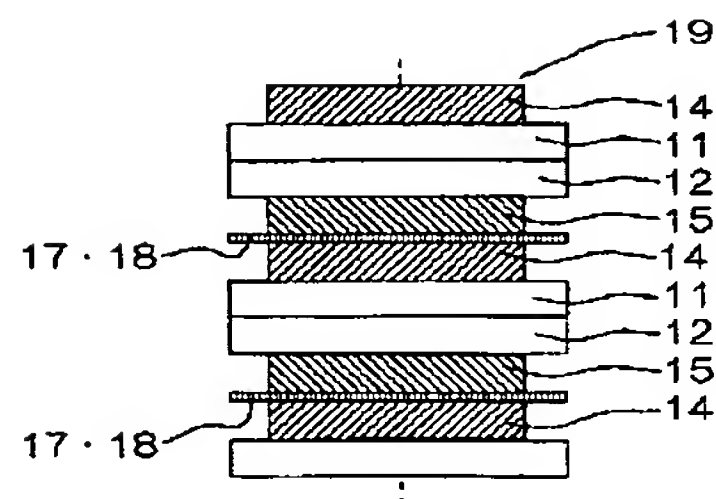
【図1】



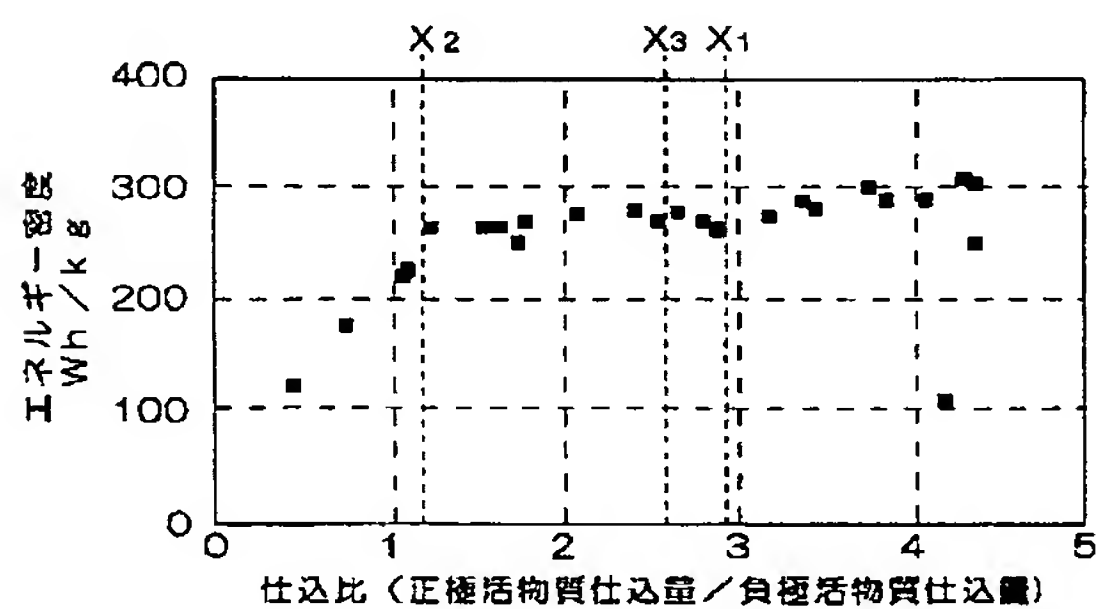
【図2】



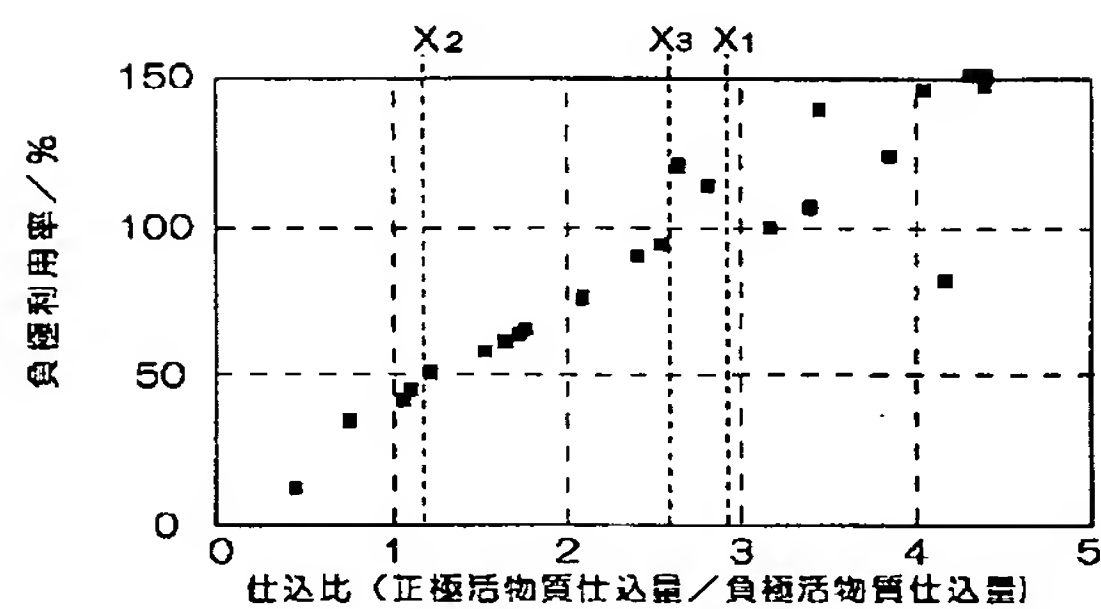
【図3】



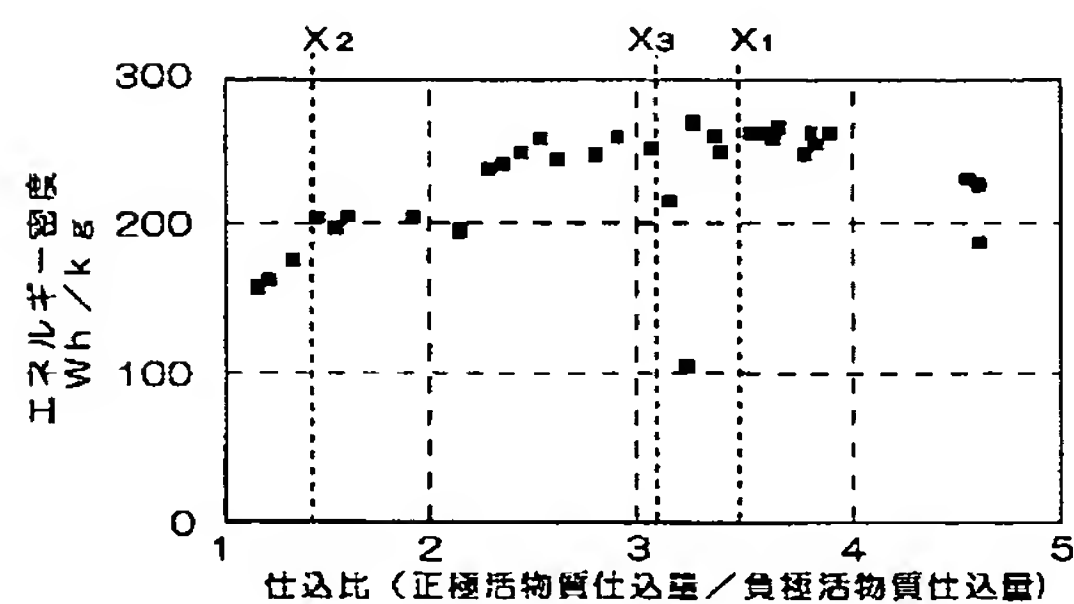
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

